

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04334730 **Image available**

METHOD AND APPARATUS FOR LASER TREATMENT

PUB. NO.: 05-326430 [JP 5326430 A]

PUBLISHED: December 10, 1993 (19931210)

INVENTOR(s): CHIYOU KOUYUU

YAMAZAKI SHUNPEI

TAKEMURA YASUHIKO

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese
Company

or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-237763 [JP 92237763]

FILED: August 12, 1992 (19920812)

INTL CLASS: [5] H01L-021/22; H01L-021/268

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R020 (VACUUM
TECHNIQUES); R097

(ELECTRONIC MATERIALS -- Metal Oxide Semiconductors, MOS);

R100 (ELECTRONIC MATERIALS -- Ion Implantation)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1520, Vol. 18, No. 141, Pg. 52, March
09, 1994 (19940309)

ABSTRACT

PURPOSE: To achieve diffusion of impurities into a body such as a semiconductor, combination thereof with the material of the body, and penetration thereof into the body physically or chemically with good efficiency by a method wherein, when the object is doped with the impurities, the object is heated to its melting point or lower and a laser beam is applied in a reactive-gas atmosphere which contains the impurities.

CONSTITUTION: When a body (a sample) such as a semiconductor, a metal, an insulator or the like is doped with impurities in a low-temperature process, the sample 34 is placed on a sample holder 35 and a chamber 31 is

evacuated to produce a vacuum via an evacuation system 37. Before or after this evacuation operation, a heater 36 is energized, and the component of the air which has been absorbed to the inside of the chamber is evacuated. Then, a reaction gas is introduced into the chamber 31 via a gas system 38, and the sample 34 is irradiated with a laser beam 33 through a window 32. Thereby, the sample 34 is doped with the impurities. At this time, electric power is applied across one pair of electrodes 39 as required from high-frequency or AC (or DC) power supplies 40, a plasma is generated inside the chamber 31 and the reactive gas is set to an active state.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-326430

(43) 公開日 平成5年(1993)12月10日

(51) Int. Cl. ⁵

H01L 21/22

21/268

識別記号

E 9278-4M

Z 8617-4M

F I

審査請求 未請求 請求項の数9 (全15頁)

(21) 出願番号 特願平4-237763

(22) 出願日 平成4年(1992)8月12日

(31) 優先権主張番号 特願平4-100479

(32) 優先日 平4(1992)3月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 竹村 保彦

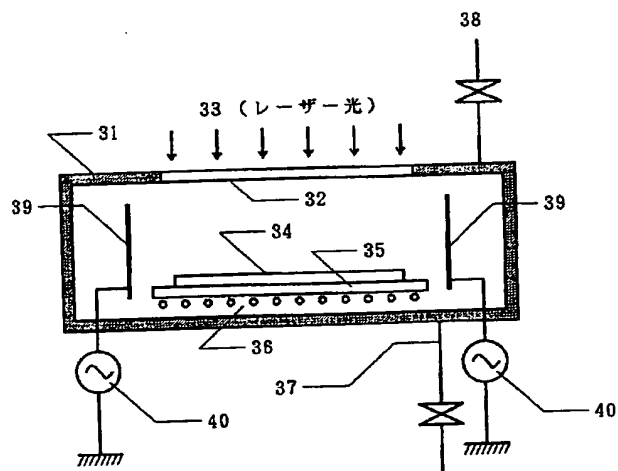
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 レーザー処理方法およびレーザー処理装置

(57) 【要約】

【目的】 工程の単純で歩留り、スループットの高い不純物ドーピング法を提供する。

【構成】 真空チャンバー31内に設置された試料34に微量添加物あるいは不純物をドーピングする方法であって、真空チャンバー31内の雰囲気量を微量添加物あるいは不純物を含有する雰囲気とし、この雰囲気中にて、試料を加熱し、場合によって電極39より電磁エネルギーを与えながらレーザー光33を試料に照射することによって、効率良く試料34に対してドーピングを行うことができるレーザー処理方法および処理装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不純物をドーピングされるべき半導体、金属、絶縁体のいずれか、もしくはこれらの組み合わせからなる物体をその融点以下に加熱し、不純物を含む反応性気体雰囲気中で、レーザー光を照射することによって、前記物体中に不純物を物理的もしくは化学的に拡散、化合、侵入させることを特徴とする物体のレーザー処理方法。

【請求項 2】 一導電型を付与する不純物を含む反応性気体雰囲気中で、半導体表面に対してレーザー光を照射することによって、前記一導電型を付与する不純物を前記半導体中にドーピングする方法であって、前記レーザー照射時に、前記半導体は、室温より高く、反応性気体が分解せず、かつ、前記半導体の結晶化温度を越えない温度に保たれていることを特徴とする半導体のレーザー処理方法。

【請求項 3】 一導電型を付与する不純物を含む反応性気体雰囲気中で、半導体表面に対してレーザー光を照射することによって、前記一導電型を付与する不純物を前記半導体中にドーピングする方法であって、前記レーザー照射時に、前記反応性気体雰囲気に電磁エネルギーを加え、前記一導電型を付与する不純物を含む反応性気体を分解することを特徴とする半導体のレーザー処理方法。

【請求項 4】 一導電型を付与する不純物を含む反応性気体雰囲気中で、半導体表面に対してレーザー光を照射することによって、前記一導電型を付与する不純物を前記半導体中にドーピングする方法であって、前記レーザー照射時において、前記反応性気体雰囲気には電磁エネルギーが加えられ、前記一導電型を付与する不純物を含む反応性気体を分解するとともに、前記半導体は該半導体の結晶化温度以下の温度で加熱されることを特徴とする半導体のレーザー処理方法。

【請求項 5】 内部に試料ホルダーと試料加熱器具として機能する装置と、レーザー光を透過するに十分に透明な材料でできた窓と、真空排気装置および不純物元素を含有する反応性ガスを導入するための装置とを具備したチャンバーと、該チャンバーにパルス状のレーザー光を照射するためのレーザー装置と、該チャンバーをレーザー光の照射に同期して移動させるための手段とを有することを特徴とするレーザー処理装置。

【請求項 6】 レーザー光を透過するに十分に透明な材料でできた窓と、不純物元素を含有する反応性ガスを導入するための装置とを具備したチャンバーを少なくとも 2 つと、前記チャンバーのうちの第 1 のチャンバーにパルス状のレーザー光を照射するためのレーザー装置と、前記第 1 のチャンバーをレーザー光の照射に同期して移動させるための手段と、前記チャンバーのうちの他のチャンバーの少なくとも 1 つのチャンバーを搬送するための手段とを有することを特徴とするレーザー処理装

置。

【請求項 7】 リンを含む反応性気体雰囲気中で、酸化珪素表面に対してレーザー光を照射することによって、リン前記酸化珪素中にドーピングする方法であって、前記レーザー照射時において、酸化珪素は加熱されることを特徴とする酸化珪素のレーザー処理方法。

【請求項 8】 有機シランガスを材料に用いて 600℃以下の基板温度で気相反応法によって作製された酸化珪素被膜にリンをドーピングする方法において、リンを含む反応性気体雰囲気中で、前記酸化珪素表面に対してレーザー光を照射することによって、リン前記酸化珪素中にドーピングすることを特徴とする酸化珪素のレーザー処理方法。

【請求項 9】 請求項 8 において、該酸化珪素被膜の下にはシリコン膜が存在することを特徴とする酸化珪素のレーザー処理方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、低温工程で効率良くドーピングその他の化学的、物理的処理を行う技術に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来、ドーピングを行う技術として、熱拡散法やイオン打ち込み法が知られている。熱拡散法は 1000 度～1200 度という高温雰囲気中で不純物を半導体中に拡散させる方法であり、イオン打ち込み法はイオン化した不純物を電界で加速し所定の場所に打ち込む方法である。

【 0 0 0 3 】 しかしながら、不純物の拡散係数 D は $D = D_0 \cdot \exp[-E / kT]$ で示されるように絶対温度 T に対し指数関数的に依存する。ここで D_0 は $T = \infty$ における拡散係数であり、 E は活性エネルギーであり、 k はボルツマン係数である。従って、不純物を半導体中へ効率良く拡散させるためには出来るだけ高温で行うのが望ましく熱拡散法では 1000 度以上の高温工程で行うのが一般的であった。またイオン打ち込み法では、不純物の活性化と欠陥の回復のために 600 度～950 度の温度での後熱処理工程が必要であった。

【 0 0 0 4 】 近年ガラス基板上に設けられた TFT（薄膜トランジスタ）を画素のスイッチング素子として用いたアクティブマトリックス型の液晶表示装置が一部実用化されているが、これらは TFT のソース、ドレイン領域をオーミックコンタクトに一導電型の非晶質珪素で形成しているのが一般的である。また、TFT の構造として逆スタガー型の形式をとっており構造的な問題から寄生容量を発生しやすかった。そこで、ソース、ドレイン領域を自己整合的（セルフアライン）に形成する TFT を用いることが検討されているが、ソース、ドレイン領域を自己整合的に形成するためには、イオン打ち込み法やイオンシャワー法を用いなければならなかった。しか

しこれらの方法は前述のように不純物の活性化と欠陥の回復のために 600 度～950 度の温度での後熱処理工程が必要であり、一般の安価なガラス基板の耐熱温度が、600 度～700 度であることを考えると、工業的に用いることが困難であった。

【0005】このようなガラス基板に与える熱ダメージの問題を解決する方法として、レーザー光の照射によるドーピング技術が知られている。この方法の一つとしては、ドーピングを行おうとする半導体表面に不純物の薄膜を形成し、レーザー光の照射によってこの不純物の薄膜と半導体表面を熔融させ、不純物を溶かし込む方法がある。

【0006】上記のエキシマレーザー光の照射によってドーピングを行う方法は、ガラス基板に熱ダメージを与えないので、熱ダメージによる欠陥の発生を抑えることができるという利点を有するが、不純物の被膜を形成する工程を経る必要があった。従来、この被膜形成にはスピンコート法等の塗布法が利用されていた。しかしながら、この工程において、被膜の厚さの均一性が良くないと、不純物のドーピング濃度が異なるので、理想的な方法ではなかった。さらに、この被膜は通常、有機溶剤を溶媒として形成されたが、その場合には半導体中に炭素や酸素、窒素等の望ましくない元素が入り、特性を劣化させることがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のレーザー光、特にエキシマレーザー光を用いたドーピング技術において、問題となった、工程の複雑化、および異元素の侵入という課題を鑑みてなされたものである。本発明は、したがって、液相あるいは固相のドーピング材を用いずに、気相の純度の高いドーピングガスを用いてドーピングを行おうとするものであり、よって、工程の簡略化と異元素の侵入の防止を目的とするものである。さらに、ドーピング効率を高めることも発明の課題とする。さらに、本発明は、半導体材料に対するドーピング以外にも、多種多様な材料（絶縁体、導電体）およびそれらの表面に対するドーピングならびにそれに付随する材料およびその表面の改良をおこなうことを課題とする。例えば、酸化珪素被膜中へのリンのドーピング等である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するために、一導電型を付与する不純物を含む高純度の反応性気体雰囲気中で、試料半導体表面に対してレーザー光を照射することによって、前記一導電型を付与する不純物を前記試料半導体中にドーピングする方法である。しかしながら、本発明人の知見によると、試料半導体が室温のごとき低温であれば、元素の拡散が十分でなかった。

【0009】そこで、本発明の 1 つは、前記レーザー照

射時に、試料を加熱し、少なくとも 200℃以上の温度に保つことによって、不純物元素の拡散を促進せしめ、また、高濃度の不純物ドーブをおこなおうとするものである。基板の加熱温度は半導体の種類によって異なるが、ポリシリコン（多結晶シリコン）、セミアモルファスシリコンにおいては、250～500℃、好ましくは 300～400℃が好適である。

【0010】このように試料を加熱してレーザーを照射すると、不純物が拡散しやすくなるだけでなく、レーザーの照射によって一時的に結晶性が低下した半導体が、熱的に十分な緩和時間を与えられるので、結晶性を回復しやすい。レーザー照射は、特にパルスレーザーの照射においては、試料が適当な温度に加熱されていない場合には、典型的な急加熱、急冷であるので、半導体はアモルファス状態を呈しやすい。すなわち、瞬間的に 1000℃以上にまで加熱されるが、数 100 nsec 後には室温にまで低下する。もし、試料がシリコンとして上述の範囲で加熱されていた場合には、シリコンの結晶化温度の下限である 500℃付近にまで温度が低下するのに要する時間が、室温の場合の 10 倍以上と算出される。この段階でレーザーの照射時間がある一定の時間以上継続した場合にはシリコンが熔融し、不純物は融液の対流によって内部に浸透する。また、パルスが一定の時間以上継続しない場合には、シリコンは固相的に結晶化し、いわゆるセミアモルファスとなるが、そのときには不純物は固相的に内部に拡散する。

【0011】温度が余りに高いことは望ましくない。なぜならば、高温では反応性ガス自体が分解し、試料だけでなく、そのホルダーなどにも付着し、ガスの利用効率が低下するからである。

【0012】また、半導体の結晶化温度以上の高温に保つことも望ましくない。特にこれは多結晶半導体やアモルファス半導体、セミアモルファス半導体のような欠陥の多い半導体においては望ましくない。結晶性の半導体に対し結晶化温度以上の温度で加熱を行いながらドーピングを行なうと、準位の発生に起因する価電子制御の困難性の問題が生じるからである。アモルファスシリコンが、熱的にポリシリコンに変化するのは 500～550℃と言われているので、この温度以下、好ましくはその 100℃以下（すなわち 400～450℃、あるいはそれ以下）でおこなうことが望まれる。また、アモルファスシリコンを用いた TFT (a-Si : TFT といわれる) において、本発明の構成を用いた場合、a-Si : TFT を 350 度以上の温度に加熱すると、素子が破壊してしまうので、この場合は 350 度以下の温度で加熱を行うのが適当である。これらのことは他の半導体についても同様である。

【0013】本発明の他の 1 つは、上記のレーザー光、特にエキシマレーザー光を用いた気相からのドーピング技術において、異なるドーピングガスを用いて複数のド

ーピングを行おうとする場合、単一のレーザー光では、ドーピングガスの吸光特性が異なり、ガスの種類によって分解特性が異なることによるドーピング効率の低下を課題とし、これを解決するためのものである。そのために、一導電型を付与する不純物を含む反応性気体雰囲気中で、レーザー照射時に、前記反応性気体を分解するために電磁エネルギーを加えるという構成をとるものである。この際に、さらに、レーザー光を照射する際、同時に試料であるドーピングを行おうとする半導体を前記第 1 の発明と同じように、適当な温度で加熱すると一層、ドーピング効率を高めることができる。

【0014】本発明における一導電型を付与する不純物とは、半導体として珪素半導体（シリコン）を用いた場合において、P型を付与するのであれば、3価の不純物、代表的にはであるB（ボロン）等を用いることができ、N型を付与するのであれば、5価の不純物、代表的にはP（リン）やAs（砒素）等を用いることができる。そしてこれらの不純物を含む反応性気体としてAsH₃、PH₃、BF₃、BCl₃、B（CH₃）₃等を用いることができる。

【0015】半導体としては、TFTを作製するのであれば、気相成長法やスパッタ法等によって成膜した非晶質シリコン半導体薄膜が一般的には用いられる。また、液相成長によって作製した多結晶または単結晶のシリコン半導体でも本発明が適用できる。さらに、シリコン半導体に限定されず、他の半導体であってもよいことはいうまでもない。

【0016】レーザー光としては、パルス発振型のエキシマレーザー装置を用いることが有用である。これは、パルス発振レーザーでは、試料の加熱が瞬間的で、しかも表面だけに限定され、基板に影響を与えないからである。レーザーによる加熱は、局所的であるがゆえ、連続発振レーザー（アルゴンイオンレーザー等）においては、加熱部分と基板との熱膨張の著しい違いなどによって、加熱部分が剥離してしまうことがある。この点、パルスレーザーでは、熱緩和時間は、熱膨張のような機械的応力の反応時間に比べて圧倒的に小さく、機械的なダメージを与えない。もちろん、基板の不純物が熱拡散することもほとんどない。

【0017】特に、エキシマレーザー光は、紫外光であり、シリコンを初めとする多くの半導体に効率良く吸収される上、パルスの持続時間は10nsecと短い。また、エキシマレーザーは既に、アモルファスシリコン薄膜をレーザー照射によって結晶化させて、結晶性の高い多結晶シリコン薄膜を得るという実験に使用された実績がある。具体的なレーザーの種類としては、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、XeClエキシマレーザー（波長308nm）、XeFエキシマレーザー（波長351nm）、KrFエキシマレーザー（248nm）等を用いることが適当である。

【0018】本発明の構成において、基板を加熱する手段としては、ホルダーにじかにニクロム線やカンタル線、その他の発熱体を組み込んだ伝導型のものを使用してもよいが、赤外線ランプその他の放射型のものを利用してもよい。しかしながら、基板温度は不純物ドーピング濃度や深さに大きな影響を与えるので、その制御は精密におこなうことが望まれる。したがって、試料には熱電対等の温度センサーが不可欠である。

【0019】本発明の構成において、ドーピング用の反応性気体（ドーピングガスという）を分解するために加えられる電磁エネルギーとしては、13.56MHzの高周波エネルギーが一般的である。この電磁エネルギーによるドーピングガスの分解によって、ドーピングガスを直接分解できないレーザー光を用いた場合でも効率よくドーピングを行うことができる。電磁エネルギーの種類としては、13.56MHzの周波数に限定されるものではなく、例えば2.45GHzのマイクロ波を用いるとさらに高い活性化率を得ることができる。さらに2.45GHzのマイクロ波と875ガウスの磁場との相互作用で生じるECR条件を用いてもよい。また、ドーピングガスを直接分解できる光エネルギーを用いることも有効である。

【0020】以上の記述では、半導体中のドーピング技術に関して述べたが、本発明はそれに限らず、幅広い応用が可能である。例えば、金属中に、その表面の特定の厚さの部分に、表面材質を向上させるような微量元素を数%添加する場合にも本発明を使用することが出来る。例えば、鉄の表面に、アンモニア中で本発明を実施し、窒素をドーピングし、表面の数～数100nmを窒化鉄としてもよい。

【0021】あるいは、酸化物においても本発明を実施し、効果を得ることができる。例えば、ビスマス系酸化物高温超伝導体薄膜に塩化鉛蒸気中で本発明を実施し、鉛を含有せしめることによって超伝導臨界温度をあげることも可能である。従来、ビスマス系酸化物高温超伝導体には、いくつかの種類が存在することが知られ、最高の臨界温度は110K程度であった。しかし、臨界温度が100Kを越える相は得ることが困難であった。鉛を添加すると100Kを越える相が容易に得られることが知られていたが、薄膜作製過程においては、基板加熱の影響で鉛は外部に蒸散してしまう傾向があった。しかしながら、本発明は非熱平衡反応であるので、鉛を有効に薄膜形成材料に取り込むことが出来る。同様に、近年、半導体集積回路、特に半導体メモリーの機能性材料として注目され、鉛を含有する強誘電体であるPZT（鉛ジルコニアチタン酸化物）に適用することもできる。

【0022】また、酸化珪素のごとき絶縁物においても、微量不純物を添加する際に使用することが出来る。酸化珪素には、既に半導体プロセスで使用されているように、燐を数%程度含有させてリンガラスとすることが

よくおこなわれる。もちろん、本発明を使用して酸化珪素に燐を含有させることも可能である。例えば、 $1 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でりんを拡散してやればよい。

【0023】このリングラスは半導体内部に外部からナトリウム等の可動イオンが侵入することを防止することで知られている。従来は、リングラス (PSG) 専用の CVD チャンバーによって成膜していたが、専用の装置を用意しなければならないのでコストがかかる。本発明を利用した場合には、レーザードーピング装置を半導体の不純物ドーピング用とリングラス形成用に共用できるので、酸化珪素の成膜装置は、他の用途にも広く使用できるので、全体的なコストを上げることとはならず、経済的である。

【0024】特に、本発明を実施することは各種有機シラン (テトラ・エトキシ・シラン (TEOS) 等) を材料として比較的低温 (600°C 以下) で形成された酸化珪素膜の特性を向上せしめるうえで有効であった。すなわち、このような被膜においては、原料中の炭素が多く含まれており、絶縁特性が悪く、また、これを MOS 構造等の絶縁膜として使用する場合には、トラップ準位があまりにも多く、良好な材料ではなかった。

【0025】しかしながら、本発明によって燐のレーザードーピングをおこなうとレーザー照射の加熱によって、これら炭素が膜から除去され、トラップ準位が著しく減少し、絶縁特性も向上する。既に説明したように、レーザードーピングの際に基板温度を変えることによって不純物の深さ方向の分布を制御することが出来る。したがって、酸化珪素膜中に深く燐を分布させるには基板温度を 200°C 以上、好ましくは $350 \sim 450^\circ\text{C}$ に保ち、また、深さ 100 nm 以下にのみ分布させるには基板を室温あるいはそれ以下に保てばよい。

【0026】また、レーザードーピングの際に、下地にアモルファスのシリコン等の半導体材料が存在する場合には、同時にこれらの半導体材料もアニールされて結晶性が向上する。すなわち、酸化珪素膜は、紫外線に対して吸収率が小さく、レーザー光の多くの部分がその下の半導体材料に吸収されるからである。したがって、2つの工程を同時に進めることができ、量産性の向上に有効である。

【0027】本発明の装置の概念図を図5および図6に示す。図5は基板加熱装置を具備しただけのもの、図6は、それに加えてプラズマを発生させる為の電磁装置をも具備したものを示している。これらの図面は概念的なものであるので、当然のことながら、実際の装置においては、必要に応じてその他の部品を具備することがある。以下、その使用方法について概説する。

【0028】図5において、試料24は試料ホルダー25上に設置される。最初に、チャンバー21は排気装置に接続した排気系27によって真空排気される。この場

合には、できるだけ高真空に排気することが望まれる。すなわち、大気成分である炭素や窒素、酸素は半導体にとっては一般に好ましくないからである。このような元素は、半導体中に取り込まれるが、同時に添加された不純物の活性度を低下させることがある。また、半導体の結晶性を損ない、粒界における不対結合手の原因となる。したがって、 10^{-4} torr 以下、好ましくは 10^{-5} torr 以下にまでチャンバー内を真空引きすることが望まれる。

【0029】また、排気と前後してヒーター26を作動させ、チャンバー内部に吸着した大気成分を追いつくことも望ましい。現在の真空装置において使用されているように、チャンバー以外に予備室を設け、チャンバーが直接、大気に触れないような構造とすることも望ましい。当然のことながら、ロータリーポンプや油拡散ポンプに比べて、炭素等の汚染の少ないターボ分子ポンプやクライオポンプを用いることが望ましい。

【0030】十分に排気されたら、反応性ガスをガス系28によって、チャンバー内に導入する。反応性ガスは、単独のガスからなっている、あるいは水素やアルゴン、ヘリウム、ネオン等で希釈されていてもよい。また、その圧力は大気圧でも、それ以下でもよい。これらは、目的とする半導体の種類と、不純物濃度、不純物領域の深さ、基板温度等を考慮して選択される。

【0031】次に窓22を通して、レーザー光23が試料に照射される。このとき、試料はヒーターによって、一定の温度に加熱されている。レーザー光は、1か所に付き通常 $5 \sim 50$ パルス程度照射される。レーザーパルスのエネルギーのばらつきは十分に大きく、したがって、あまりパルス数がすくない場合には不良発生の確率が大きい。一方、あまりにも多くのパルスを1か所に照射することは量産性 (スループット) の面から望ましくない。本発明人の知見では、上記のパルス数が量産性からも、歩留りの点からも妥当であった。

【0032】この場合、例えばレーザーのパルスが 10 mm (x方向) $\times 30 \text{ mm}$ (y方向) の特定の長方形の形状をしていた場合に、同じ領域にレーザーパルスを10パルスを照射し、終了後は、次の部分に移動するという方法でもよいが、レーザーを1パルスにつき、x方向に 1 mm ずつ移動させていってもよい。

【0033】レーザー照射が終了したら、チャンバー内を真空排気し、試料を室温まで冷却して、試料を取り出す。このように、本発明では、ドーピングの工程は極めて簡単であり、かつ、高速である。すなわち、従来のイオン注入プロセスであれば、

(1) ドーピングパターンの形成 (レジスト塗布、露光、現像)

(2) イオン注入 (あるいはイオンドーピング)

(3) 再結晶化

という3工程が必要であり、また、従来のレーザー照射

10

20

30

40

50

による固相拡散でも、

(1) ドーピングパターンの形成 (レジスト塗布、露光、現像)

(2) 不純物被膜形成 (スピンコーティング他)

(3) レーザー照射

という、やはり3工程が必要であった。しかしながら、本発明では、

(1) ドーピングパターンの形成 (レジスト塗布、露光、現像)

(2) レーザー照射

という2工程で完了する。

【0034】図6の装置においても、図5の場合とほぼ同じである。最初にチャンバー31内を排気系37によって真空排気し、ガス系38より反応性ガスを導入する。そして、試料ホルダー35上の試料34に対して、窓32を通して、レーザー光33を照射する。そのときには高周波もしくは交流 (あるいは直流) 電源40から、電極39に電力を投入し、チャンパー内部にプラズマ等を発生させて、反応性ガスを活性化状態とする。図では電極は容量結合型に示されているが、誘導 (インダクタンス) 結合型であってもよい。さらに、容量結合型であっても、試料ホルダーを一方の電極として用いてもよい。また、レーザー照射時には、ヒーター36によって試料を加熱してもよい。以下に実施例を示し、より詳細に本発明を説明する。

【0035】

【実施例】

【実施例1】 本実施例は、ガラス基板上に設けられたNチャンネル薄膜型絶縁ゲート電界効果トランジスタ (以下NTFTと記す) の作製に本発明の構成であるドーピング法を適用した例である。本実施例においては、基板としてガラス基板または石英基板を用いた。これは、本実施例において作製するTFTがアクティブマトリックス型の液晶表示装置またはイメージセンサのスイッチング素子や駆動素子として用いることを意図しているからである。もちろん、他の半導体装置、例えば、光電変換装置のP型半導体層やN型半導体層の形成、さらには単結晶半導体集積回路を作製する際のドーピング技術として本発明の構成を適用してもよい。よって基板としては、珪素または他の半導体の単結晶または多結晶のものを用いてもよいし、他の絶縁体を用いてもよい。

【0036】まず、図1において、基板であるガラス基板11上にSiO₂膜または窒化珪素膜を下地保護膜12として形成する。本実施例においては、酸素100%雰囲気中におけるRFスパッタリングによってSiO₂膜12を200nm成膜した。成膜条件は、以下の通り。

O₂ 流量 50sccm
圧力 0.5pa
RF電力 500W
基板温度 150度

【0037】つぎに、プラズマCVD法によって真性または実質的に真性 (人為的に不純物を添加していないという意味) の水素化非晶質珪素半導体層13を100nmの厚さに形成する。この水素化非晶質珪素半導体層13は、チャンネル形成領域並びにソース、ドレイン領域を構成する半導体層となる。成膜条件は、以下の通り。

雰囲気 シラン (SiH₄) 100%
成膜温度 160度 (基板温度)
成膜圧力 0.05 Torr
投入パワー 20W (13.56MHz)

【0038】なお、本実施例においては、非晶質珪素の成膜原料ガスとしてシランを用いているが、熱結晶化によって非晶質珪素を多結晶化させる場合には、結晶化温度を下げるためにジシラン、またはトリシランを用いてもよい。

【0039】成膜雰囲気をシラン100%で行うのは、一般に行われる水素で希釈されたシラン雰囲気中で成膜した非晶質珪素膜に比較して、シラン100%雰囲気中で成膜した非晶質珪素膜は、結晶化し易いという実験結果に基づくものである。また、成膜温度が低いのは、成膜された非晶質珪素膜中に水素を多量に含ませ、できる限り珪素の結合手を水素で中和するためである。

【0040】また、高周波エネルギー (13.56MHz) の投入パワーが20Wと低いのは、成膜時において珪素のクラスターすなわち結晶性を有する部分が生じることを極力防ぐためである。これも、非晶質珪素膜中において少しでも結晶性を有していると、後のレーザー照射時における結晶化に悪影響を与えるという実験事実に基づくものである。

【0041】つぎに、デバイス分離パターニングを行い図1の形状を得た。そして、試料を真空中 (10⁻⁶Torr以下) で、450度、1時間加熱し、水素出しを徹底に行い、膜中のダングリングボンドを高密度で生成させた。

【0042】さらに、試料を図5に示すレーザー照射装置に移し、エキシマレーザーを照射し、試料の多結晶化を行った。この工程は、KrFエキシマレーザー (波長248nm) を用いた。条件は以下の通り。

レーザー照射エネルギー密度 350 mJ/cm²
パルス数 1~10ショット
基板温度 400度
レーザー照射後、水素減圧雰囲気中 (約1Torr) において、100度まで降温させた。

【0043】なお、本実施例においてはレーザー光の照射による非晶質珪素膜の結晶化を示したが、これを加熱による工程に置き換えてもよいことはいうまでもない。

この加熱工程とは、ガラスの耐熱温度以下の温度である450度〜700度程度（一般には600度）の温度で6時間〜96時間加熱を行い、ガラス基板上に設けられた非晶質珪素半導体膜を結晶化させる工程をいう。

【0044】図5において、21は真空チャンバー、22は真空チャンバー21の外部からレーザーを照射するための石英（特にエキシマレーザーの場合には、無水石英が好ましい）窓、23はレーザーが照射された場合におけるレーザー光、24は試料（サンプル）、25はサンプルホルダー、26は試料加熱用のヒーター、27は排気系、28は原料ガスや不活性ガスさらにはキャリアガスの導入系であり、図には一つしか示されていないが実際には複数設けられているものである。また、排気系には、低真空用にロータリーポンプを高真空用にターボ分子ポンプを用い、チャンバー内の不純物（特に酸素）の残留濃度を極力少なくするように努めた。排気能力に関しては 10^{-6} Torr以下、好ましくは 10^{-7} Torr以下とする。

【0045】図5の真空チャンバーを用いてエキシマレーザーによる結晶化を行った後、RFスパッタ法を用いてゲイト絶縁膜となるSiO₂膜14を100nm成膜し、図2の形状を得た。そしてゲイト電極15となる非晶質珪素半導体層または多結晶珪素半導体層（厚さ150nm）をN型の導電型とするためにP（リン）を添加して設けた。この後ゲイト領域をパターニングによって形成し、図3の形状を得た。ゲイト電極としては、これ以外にも、アルミニウムやクロム、タンタル等の金属材料を用いてもよい。さらに、アルミニウムやタンタルを用いる場合には、その表面を陽極酸化しておく、後のレーザー照射の際にもゲイト電極にダメージが及ばない。ゲイト電極に陽極酸化をおこなったプレーナー型TFTについては、特願平3-237100あるいは同3-238713に記述されているので、ここでは詳述しない。

【0046】ここで、再び図5に示す装置を用いて本発明の構成であるレーザー光による不純物のドーピングを行う。図5に示す装置において、PH₃ 雰囲気下で、試料（図3の形状を有している）を加熱し、レーザー光を照射してP（リン）のドーピングを行った。この時、ソース、ドレイン領域（図4に示す131、133）にはPがドーピングされるのでN型化する。これに対してチャンネル形成領域（図4に示す132）にはゲイト絶縁膜14とゲイト電極15がマスクとなりレーザーが照射されず、その部分の温度が上昇しないので、ドーピングが行われない。ドーピング条件は以下の通り。

雰囲気	PH ₃ 5%濃度（H ₂ 希釈）
試料温度	350度
圧力	0.02〜1.00 Torr
レーザー	KrFエキシマレーザー（波長248nm）

エネルギー密度 150〜350mJ/cm²

パルス数 10ショット

【0047】上記ソース、ドレイン領域形成の後、図4に示すようにRFスパッタ法によって絶縁膜としてSiO₂膜16を100nmの厚さに成膜した。成膜条件は、ゲイト酸化膜の作製方法と同一である。

【0048】その後、コンタクト用の穴開けパターニングを行い、さらに電極となるアルミを蒸着してソース電極17とドレイン電極18を形成し、さらに水素雰囲気中において350度の温度で水素熱アニールを行うことによって、NTFTを完成した。同様に、雰囲気をB₂H₆とすることによってPチャンネル型TFT（PTFT）も形成することができた。

【0049】特に、本発明の効果を比較する為に、レーザー照射時に試料を加熱しないで、全く同じ強度のレーザーを照射したが、図9（b）に示すように、試料加熱がない場合には、不純物濃度も1桁以上少なく、また、不純物の分布も表面近傍に限られていた。一方、本実施例において、試料を350℃に加熱してレーザー照射したものは、図9（a）に示すように、不純物のドーピング濃度が大きく、また、その拡散は深部にまで及んでいた。

【0050】〔実施例2〕 本実施例は、ガラス基板上に設けられたNTFTの作製に本発明の構成であるドーピング方を適用した例である。本実施例においては、基板として実施例1同様、ガラス基板または石英基板を用いた。まず、実施例1と同様、図1の基板であるガラス基板11上にSiO₂膜または窒化珪素膜を下地保護膜12として形成する。

【0051】つぎに、プラズマCVD法によって真性または実質的に真性の水素化非晶質珪素半導体層13を100nmの厚さに形成する。つぎに、デバイス分離パターニングを行い図1の形状を得た。そして、試料を真空中（ 10^{-6} Torr以下）で、450度、1時間加熱し、水素出しを徹底的に行い、膜中のダングリングボンドを高密度で生成させた。

【0052】さらに前記水素出しを行ったチャンバー中で、真空状態を維持したままエキシマレーザーを照射し、試料の多結晶化を実施例1と同じ条件で行った。レーザー照射後、水素減圧雰囲気中（約1Torr）において、100度まで降温させた。

【0053】本実施例においては、図6に示すような装置を用いて上記試料の水素出しのための加熱工程とエキシマレーザー光の照射による結晶化さらには不純物のドーピング工程をも同一真空チャンバーによって行った。このような真空チャンバーを用いることによって、加熱工程からレーザー照射による結晶化工程にわたって真空状態を保つことが容易になり、膜中に不純物（特に酸素）が混入しない膜を得ることができる。この真空チャンバーには、電磁エネルギーを雰囲気に与えるための電

極を備えており P C V D 装置をも兼ねるものである。しかしながら、それぞれ連続する工程をマルチチャンバー型に構成された装置を用いて、それぞれの工程を別々の反応炉で行ってもよいことはいうまでもない。図 6 に示す反応炉は陽光柱方式の構成であるが、他の形式でもよく、電磁エネルギーの加え方も特に限定されるものではない。また、特に高い活性化率を得たいのであれば、E C R 形式の装置を用いることが有用である。

【0054】図 6 において、31 は真空チャンバー、32 は真空チャンバー 31 の外部からレーザーを照射するための石英窓、33 はレーザーが照射された場合におけるレーザー光、34 は試料（サンプル）、35 はサンプルホルダー、36 は試料加熱用のヒーター、37 は排気系、38 は原料ガスや不活性ガスさらにはキャリアガスの導入系であり、図には一つしか示されていないが実際には複数設けられているものである。また、排気系には、低真空用にロータリーポンプを高真空用にターボ分子ポンプを用い、チャンバー内の不純物（特に酸素）の残留濃度を極力少なくするように努めた。そして、39 は平行平板電極であり、高周波発振装置 40 より供給される 13.56 MHz の電磁エネルギーをチャンバー内に供給するものである。

【0055】図 6 の真空チャンバーを用いてエキシマレーザーによる結晶化を行った後、R F スパッタ法を用いてゲイト絶縁膜となる Si O₂ 膜 14 を 100 nm 成膜し、図 2 の形状を得た。そしてゲイト電極 15 となる非晶質珪素半導体層または多結晶珪素半導体層（厚さ 150 nm）を N 型の導電型とするために P（リン）を添加して設けた。この後ゲイト領域をパターニングによって形成し、図 3 の形状を得た。

【0056】ここで、再び図 6 に示す装置を用いて本発明の構成であるレーザー光による不純物のドーピングを行う。図 6 に示す装置において、電磁エネルギーを与えられ分解された P H₃ 雰囲気下で、試料（図 3 の形状を有している）を加熱し、レーザー光を照射して P（リン）のドーピングを行った。この時、ソース、ドレイン領域（図 4 に示す 131、133）には P がドーピングされるので N 型化する。これに対してチャネル形成領域（図 4 に示す 132）にはゲイト絶縁膜 14 とゲイト電極 15 がマスクとなりレーザーが照射されず、その部分の温度が上昇しないので、ドーピングが行われない。ドーピング条件は以下の通り。

雰囲気	P H ₃ 5 % 濃度 (H ₂ 希釈)
試料温度	350 度
圧力	0.02 ~ 1.00 T o r r
投入パワー	50 ~ 200 W
レーザー	K r F エキシマレーザー（波長 248 nm）
エネルギー密度	150 ~ 350 m J / c m ²
パルス数	10 ショット

【0057】上記ソース、ドレイン領域形成の後、実施例 1 と同じように、図 4 に示すように R F スパッタ法によって絶縁膜として Si O₂ 膜 16 を 100 nm の厚さに成膜し、コンタクト用の穴開けパターニングを行い、さらに電極となるアルミを蒸着してソース電極 17 とドレイン電極 18 を形成し、さらに水素雰囲気中において 350 度の温度で水素熱アニールを行うことによって、N T F T を完成した。

【0058】このドーピング工程において、雰囲気を B₂H₆ とすることによって P チャネル型 T F T（P T F T）を形成することができた。従来であったらレーザー光の波長によってドーピングガスの分解の度合いが異なり、このことによるドーピングの不均一性が問題であったが、本発明の構成をとった場合、レーザー光によってではなく、電磁エネルギーによってドーピングガスが分解されるので P T F T であっても N T F T であってもレーザー光の波長に制限されることなくドーピングを行うことができた。

【0059】〔実施例 3〕 図 7 には本発明のドーピング処置装置の様子を示す。すなわち、チャンバー 71 には、無水石英ガラス製のスリット状の窓 72 が設けられている。レーザー光は、この窓に合わせて細長い形状に成形される。レーザーのビームは、例えば 10 mm × 300 mm の長方形とした。なおレーザー光の位置は固定されている。チャンバーには、排気系 77、および反応性ガスを導入するためのガス系 78 が接続されている。また、チャンバー内には試料ホルダー 75 が設けられ、その上には試料 74 が乗せられ、試料ホルダーの下には赤外線ランプ（ヒーターとして機能する）76 が設けられている。試料ホルダーは可動であり、試料をレーザーのショットに合わせて移動することができる。

【0060】このように、試料の移動のための機構がチャンバー内に組み込まれている際には、ヒーターによる試料ホルダーの熱膨張によって狂いが生じるので、温度制御には細心の注意が必要である。また、試料移送機構によってホコリが生じるので、チャンバー内のメンテナンスは面倒である。

【0061】〔実施例 4〕 図 8 (A) には本発明のドーピング処置装置の様子を示す。すなわち、チャンバー 81 には、無水石英ガラス製の窓 82 が設けられている。この窓は実施例 3 の場合と異なり、試料 84 全面を覆うだけの広いものである。チャンバーには、排気系 87、および反応性ガスを導入するためのガス系 88 が接続されている。また、チャンバー内には試料ホルダー 85 が設けられ、その上には試料 84 が乗せられ、試料ホルダーはヒーターが内蔵されている。試料ホルダーはチャンバーに固定されている。チャンバーの下部にはチャンバーの台 81a が設けられており、レーザーのパルスに合わせて、チャンバー全体を移動させることによって、逐次、レーザー照射をおこなう。レーザーのビーム

は、実施例3の場合と同じく、細長い形状である。例えば、5mm×100mmの長方形とした。実施例3と同様、レーザー光の位置は固定されている。本実施例では、実施例3と異なり、チャンバー全体が移動する機構を採用する。したがって、チャンバー内には機械部分が存在せず、ホコリ等が生じないのでメンテナンスが容易である。また、移送機構が、ヒーターの熱の影響を受けることは少ない。

【0062】本実施例では、実施例3に比べて上記のような点で優れているだけでなく、以下のような点でも優れている。すなわち、実施例3の方式では、試料をチャンバーに入れてから、十分な真空度まで真空排気できるまでレーザー放射をおこなえなかった。すなわちデッドタイムが多かった。しかし、本実施例では、図8(A)のようなチャンバーを多数用意し、それぞれ、順次、試料装填、真空排気、レーザー照射、試料取り出し、というように回転させてゆけば、上記のようなデッドタイムは生じない。そのようなシステムを図8(B)に示した。

【0063】すなわち、未処理の試料を内蔵したチャンパー97、96は、排気工程の間に連続的な搬送機構98によって、精密な移動がおこなえるステージを有する架台99に向かう。ステージ上のチャンパー95には、レーザー装置91から放射され、適当な光学装置92、93で加工されたレーザー光が窓を通して中の試料に照射される。ステージを動かすことによって、必要なレーザー照射がおこなわれたチャンパー94は、再び、連続的な搬送機構100によって次の段階に送られ、その間にチャンパー内のヒーターは消灯し、排気され、十分温度が下がってから、試料が取り出される。

【0064】このように、本実施例では連続的な処理がおこなえることによって、排気待ちの時間を削減することができ、スループットを向上させられる。もちろん、本実施例の場合には、スループットは向上するけれども、その分、実施例3の場合よりチャンパーを多く必要とするので、量産規模や投資規模を考慮して実施すべきである。

【0065】〔実施例5〕 本実施例は、ガラス基板上に設けられたNTFTの作製に本発明の構成であるドーピング方を適用した例である。本実施例においては、基板として実施例1同様、ガラス基板また石英基板を用いた。まず、実施例1と同様、図1の基板であるガラス基板101上にSiO₂膜を下地保護膜102として形成し、つぎに、プラズマCVD法によって実質的に真性の水素化非晶質珪素半導体層103を100nmの厚さに形成する。つぎに、デバイス分離パターニングを行った。そして、試料を真空中(10⁻⁶Torr以下)で、450度、1時間加熱し、水素出しを徹底的に行い、膜中のダングリングボンドを高密度で生成させた。その後、RFスパッタ法を用いてSiO₂膜104を100nm成

膜し、図10(A)の形状を得た。そして、チャンネルの部分にのみ、酸化珪素マスク105を残置せしめた。

【0066】ここで、図6に示す装置を用いて本発明の構成であるレーザー光による不純物のドーピングを行う。図6に示す装置において、電磁エネルギーを与えられ分解されたPH₃、雰囲気下で、試料(図10(B)の形状を有している)を加熱し、レーザー光を照射してP(リン)のドーピングを行った。この時、ソース、ドレイン領域(図に示す106、108)にはPがドーピングされるのでN型化する。これに対してチャンネル形成領域(図に示す107)には酸化珪素マスク105がマスクとなりレーザーは照射され、結晶化するが、マスク材が存在するため、ドーピングは行われない。すなわち、本工程では、レーザーによる結晶化と、ドーピングが同時におこなわれる。このときの条件は実施例2と同じとした。

【0067】上記ソース、ドレイン領域形成の後、ゲイト酸化膜110とゲイト電極109を形成し、さらに、層間絶縁膜としてSiO₂膜111を100nmの厚さに成膜し、コンタクト用の穴開けパターニングを行い、さらに電極となるアルミを蒸着してソース電極112とドレイン電極113を形成し、さらに水素雰囲気中において350度の温度で水素熱アニールを行うことによって、図10(C)に示すように、NTFTを完成した。

【0068】本実施例では、セルフアライン的なソース、ドレインの形成はできないが、例えば、実施例1と同様にゲイト絶縁膜上にゲイト電極を形成しておいて、裏面からレーザー照射をおこなえば、本実施例のように、チャンネル領域の結晶化とソース、ドレインのドーピングを同時におこなうことができる。

【0069】〔実施例6〕 コーニング7059ガラス基板上にアクティブマトリクスを形成した例を図11に示す。図11(A)に示すように、基板201としてはコーニング7059ガラス基板(厚さ1.1mm、300×400mm)を使用した。コーニング7059ガラスに含まれるナトリウム等の不純物がTFT中に拡散しないようにプラズマCVD法で全面に厚さ5~50nm、好ましくは5~20nmの窒化珪素膜202を形成した。このように、基板を窒化珪素または酸化アルミニウムの皮膜でコーティングしてこれをブロッキング層とする技術は、本発明人等の出願である特願平3-238710、同3-238714に記述されている。

【0070】ついで下地酸化膜203(酸化珪素)を形成した後、LPCVD法もしくはプラズマCVD法でシリコン膜204(厚さ30~150nm、好ましくは30~50nm)を形成し、さらにテトラ・エトキシ・シラン(TEOS)を原料として、酸素雰囲気中のプラズマCVD法によって、酸化珪素のゲイト絶縁膜(厚さ70~120nm、典型的には100nm)205を形成した。基板温度はガラスの縮みやソリを防止するために

400℃以下、好ましくは200～350℃とした。しかしながら、この程度の基板温度では、酸化膜中には多量の再結合中心が存在し、例えば、界面準位密度は 10^{11} cm^{-2} 以上でゲイト絶縁膜としては使用できないレベルのものであった。

【0071】そして、図11(A)に示すように、水素希釈フォスフィン PH_3 (5%)中で、KrFレーザー光を照射して、このシリコン膜204の結晶性を改善せしめるとともに、ゲイト酸化膜205の再結合中心(トラップセンター)を減少させた。このときにはレーザー光のエネルギー密度は200～300 mJ/cm^2 とした。また、ショット数も10回とした。このましくは、温度を200～400℃、代表的には300℃に保つと良い。その結果、シリコン膜204は結晶性が改善され、また、ゲイト酸化膜205中には、 $1 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の燐がドーピングされ、界面準位密度も 10^{11} cm^{-2} 以下に減少した。

【0072】次に、図11(B)に示すようにアルミニウムのゲイト電極206を形成して、その周囲を陽極酸化物207で被覆した。

【0073】その後、P型の不純物として、硼素をイオンドーピング法でシリコン層に自己整合的に注入し、TFTのソース/ドレイン208、209を形成し、さらに、図11(C)に示すように、これにKrFレーザー光を照射して、このイオンドーピングのために結晶性の劣化したシリコン膜の結晶性を改善せしめた。しかし、このときにはレーザー光のエネルギー密度は250～300 mJ/cm^2 と高めに設定した。このため、このTFTのソース/ドレインのシート抵抗は300～800 Ω/\square となった。

【0074】その後、図11(D)に示すように、ポリイミドによって層間絶縁物210を形成し、さらに、画素電極211をITOによって形成した。そして、図11(E)に示すように、コンタクトホールを形成して、TFTのソース/ドレイン領域にクロムで電極212、213を形成し、このうち一方の電極213はITOにも接続するようにした。最後に、水素中で300℃で2時間アニールして、シリコンの水素化を完了し、液晶表示装置の画素を作製した。

【0075】〔実施例7〕 実施例6と同じく酸化珪素膜に燐をドープリ、これをゲイト絶縁膜としてTFTを形成した例を図11に示す。実施例6と同様に、図11(A)に示すような、基板201の全面にプラズマCVD法で厚さ5～50 nm、好ましくは5～20 nmの窒化珪素膜202を形成した。ついで下地酸化膜203

(酸化珪素)を形成した後、LPCVD法もしくはプラズマCVD法でシリコン膜204(厚さ30～150 nm、好ましくは30～50 nm)を形成し、さらにスパッタ法によって酸化珪素膜(厚さ70～120 nm、典型的には100 nm)205を形成した。この工程は実

施例6のように、テトラ・エトキシ・シラン(TEOS)を原料として、酸素雰囲気中のプラズマCVD法によっておこなってもよい。基板温度はガラスの縮みやソリを防止するために400℃以下、好ましくは200～350℃とした。

【0076】そして、図11(A)に示すように、水素希釈フォスフィン PH_3 (5%)中で、KrFレーザー光を照射して、このシリコン膜204の結晶性を改善せしめるとともに、ゲイト酸化膜205の再結合中心(トラップセンター)を減少させた。このときにはレーザー光のエネルギー密度は200～300 mJ/cm^2 とした。また、ショット数も10回とした。基板温度は室温とした。このため、燐のドープリは酸化珪素膜の表面から70%以下の部分に限られた。

【0077】次に、図11(B)に示すようにアルミニウムのゲイト電極206を形成して、その周囲を陽極酸化物207で被覆した。陽極酸化工程が終了した後に、逆に負の電圧を印加した。例えば-100～-200 Vの電圧を0.1～5時間印加した。好ましくは基板温度は100～250℃、代表的には150℃とした。この工程によって、酸化珪素中あるいは酸化珪素とシリコン界面にあった可動イオンがゲイト電極(A1)に引き寄せられ、その途中に存在する燐の濃度の大きな領域(リンガラス化していると推定される)にトラップされた。このように、陽極酸化後、もしくは陽極酸化中にゲイト電極に負の電圧を印加する技術は、本発明人等の出願の特願平4-115503(H4年4月7日出願)に記述されている。

【0078】その後、N型の不純物として、燐を公知のイオンドーピング法でシリコン層に自己整合的に注入し、TFTのソース/ドレイン208、209を形成し、さらに、図11(C)に示すように、これにKrFレーザー光を照射して、このイオンドーピングのために結晶性の劣化したシリコン膜の結晶性を改善せしめた。その後、図11(D)に示すように、ポリイミドによって層間絶縁物210を形成し、さらに、画素電極211をITOによって形成した。そして、図11(E)に示すように、コンタクトホールを形成して、TFTのソース/ドレイン領域にクロムで電極212、213を形成し、このうち一方の電極213はITOにも接続するようにした。最後に、水素中で300℃で2時間アニールして、シリコンの水素化を完了し、TFTを作製した。

【0079】〔実施例8〕 本実施例では、単結晶基板上に酸化珪素膜を形成し、これに燐のレーザードーピングをおこない、これをゲイト酸化膜としたMOSキャパシターを作製し、その特性(CV特性)を測定した。

【0080】単結晶シリコン(100)面上にテトラ・エトキシ・シラン(TEOS)を原料として、酸素雰囲気中のプラズマCVD法によって、酸化珪素のゲイト絶縁膜(厚さ70～120 nm、典型的には100 nm)

を形成した。基板温度は400℃以下、好ましくは200～350℃とした。しかしながら、この程度の基板温度では、酸化膜中には炭素を含んだクラスターが多数存在し、また、多量の再結合中心が存在し、例えば、界面準位密度は 10^{11} cm^{-2} 以上でゲイト絶縁膜としては使用できないレベルのものであった。

【0081】そこで、実施例1で使用した装置を用いて、水素希釈フォスフィン PH_3 （5%）中で、KrFレーザー光を照射して、この酸化珪素膜の再結合中心（トラップセンター）を減少させた。このときにはレーザー光のエネルギー密度は200～300 mJ/cm²とした。また、ショット数も10回とした。このまじくは、温度を200～400℃、代表的には300℃に保つと良い。その結果、酸化膜中には、 $1 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の燐がドーピングされ、界面準位密度も 10^{11} cm^{-2} 以下に減少した。次に、アルミニウムのゲイト電極を形成した。

【0082】例えば、レーザードーピング処理を行わなければ、得られるMOSキャパシターのC V特性は図12（A）に示すようなヒステリシスの大きなものとなる。ここで、横軸は電圧、縦軸は静電容量である。しかしながら、本実施例のようなレーザードーピング処理によって、図12（B）のような良好なC V特性が得られるに至った。

【0083】このときの膜中の各元素の分布は図12（C）に示すようになった。すなわち、本実施例のレーザードーピングによって酸化珪素膜の途中まで燐がドーピングされた。そして、これによって、ナトリウム元素はこの燐によってゲッタリングされていることがわかる。また、炭素は酸化膜の全ての領域で非常に僅かしか存在しなかったが、これはレーザー照射によって、膜の外に放出されたためである。なお、本実施例においても、実施例7のように、ゲイト電極（A1）に負の電圧を印加して、膜中に存在するナトリウム等の可動イオンを積極的に燐の多い領域に引き寄せると一層の効果が得られる。

【0084】

【発明の効果】本発明の構成である、試料を加熱した状態、あるいは反応性ガスに電磁エネルギーを与えることによって分解された一導電型を付与する不純物を含む雰

囲気において、半導体にレーザー光を照射することによって、半導体中に前記一導電型を付与する不純物を効率よくドーピングすることができた。特に、ガラス基板に熱ダメージを与えずにしかもレーザー光の波長やドーピングガスの種類に左右されずにドーピングを行うことができるという効果を得ることができた。

【0085】また、先に記述したように、本発明は半導体への不純物ドーピングという限られた目的だけでなく、金属材料やセラミックス材料の表面の改質や、金属薄膜、セラミックス薄膜、絶縁体薄膜への微量元素の添加というような幅広い目的に使用でき、工業的に有益な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の作製工程を示す。

【図2】 実施例の作製工程を示す。

【図3】 実施例の作製工程を示す。

【図4】 実施例の作製工程を示す。

【図5】 本発明の半導体処理（不純物ドーピング）装置の概念図を示す。

【図6】 本発明の半導体処理（不純物ドーピング）装置の概念図を示す。

【図7】 本発明の半導体処理（不純物ドーピング）装置の例を示す。

【図8】 本発明の半導体処理（不純物ドーピング）装置の例を示す。

【図9】 本発明および従来の方法によって作製された半導体不純物領域の不純物濃度の深さ分布

【図10】 実施例の作製工程を示す。

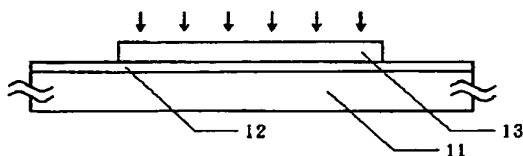
【図11】 実施例の作製工程を示す。

【図12】 実施例のC V特性および元素分布を示す。

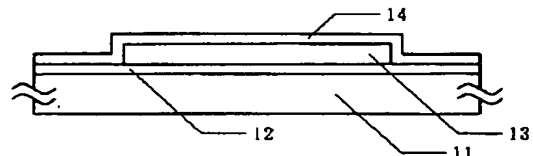
【符号の説明】

- 21 真空チャンバー
- 22 石英窓
- 23 レーザー光
- 24 試料
- 25 サンプルホルダー
- 26 ヒーター
- 27 排気系
- 28 ガス導入系

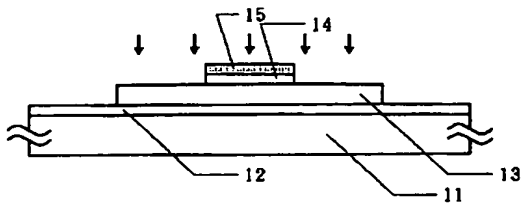
【図1】



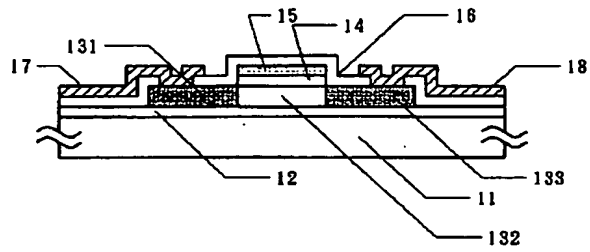
【図2】



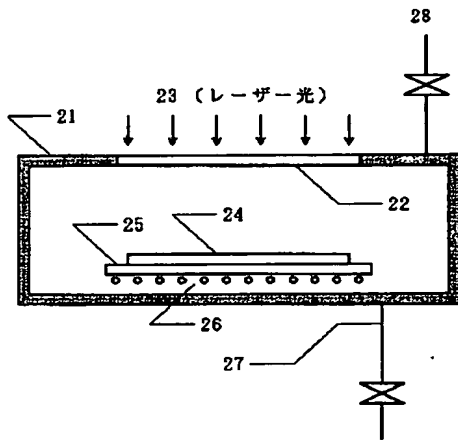
【図 3】



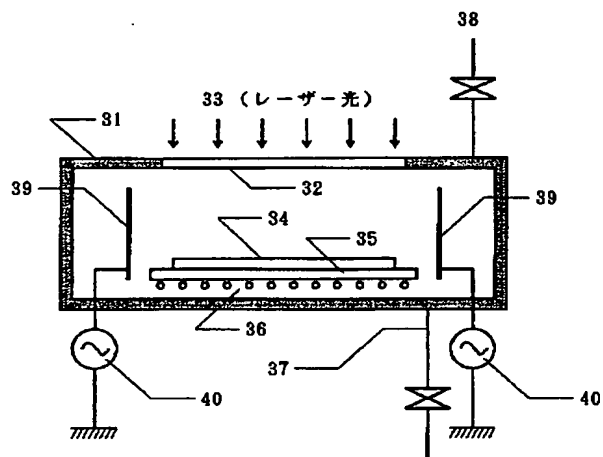
【図 4】



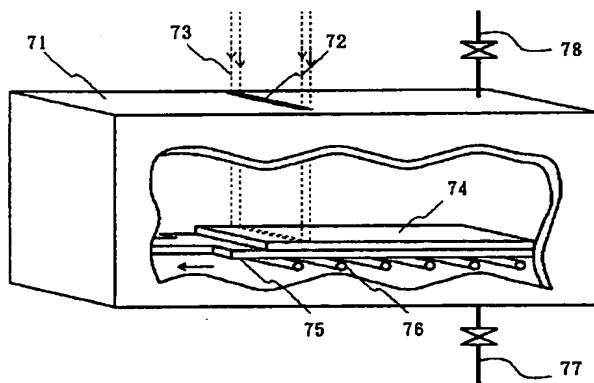
【図 5】



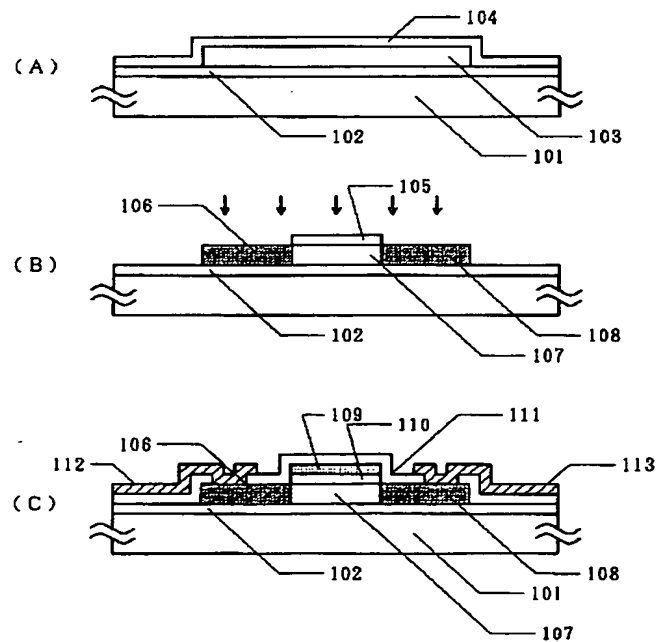
【図 6】



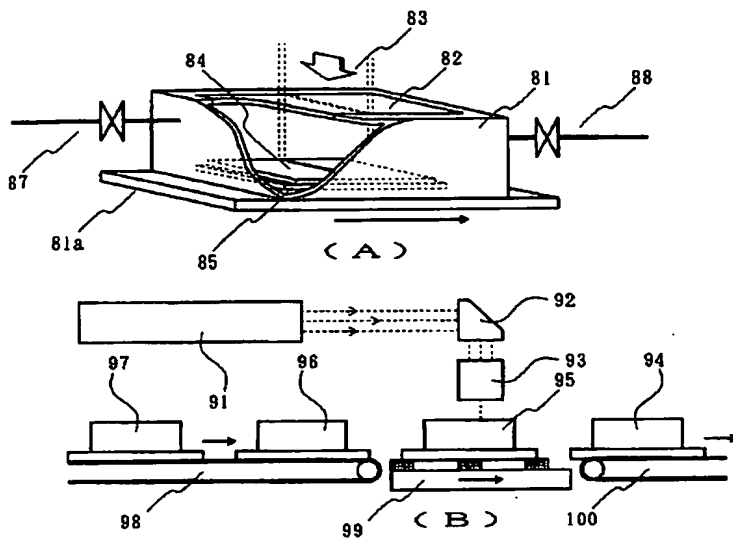
【図 7】



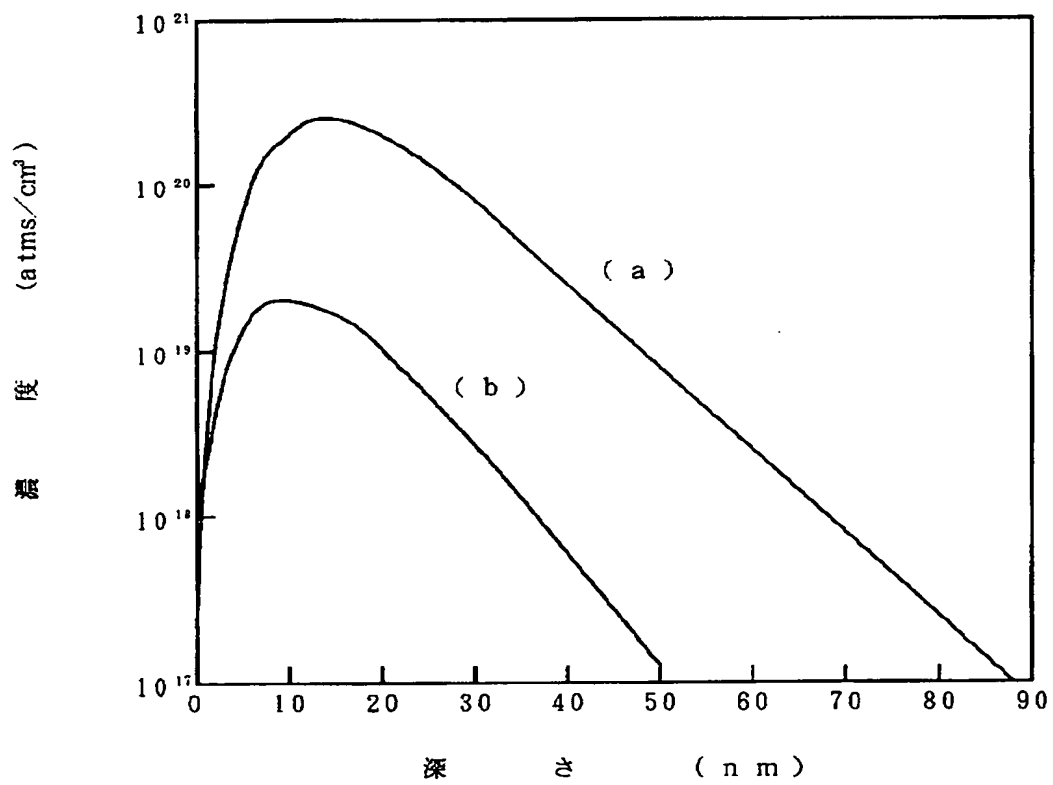
【図 10】



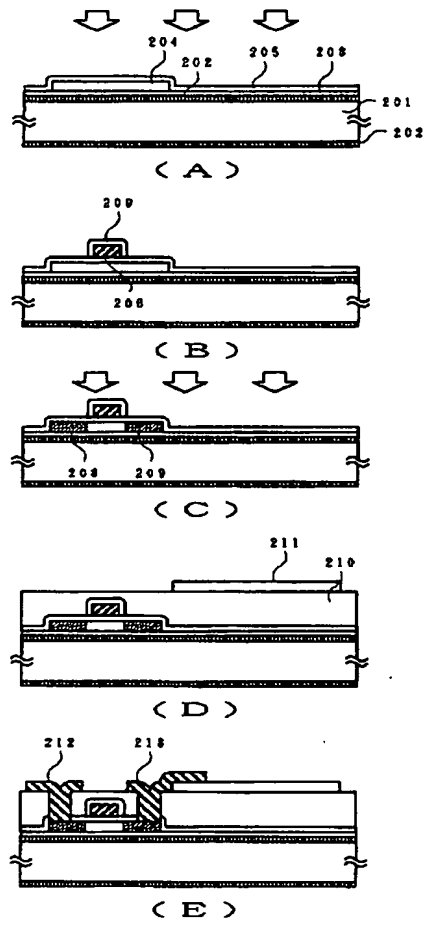
【図 8】



【図 9】

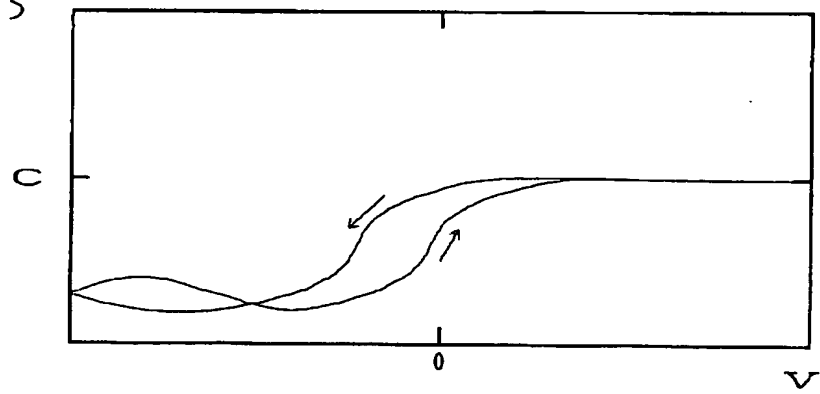


【図 1 1】

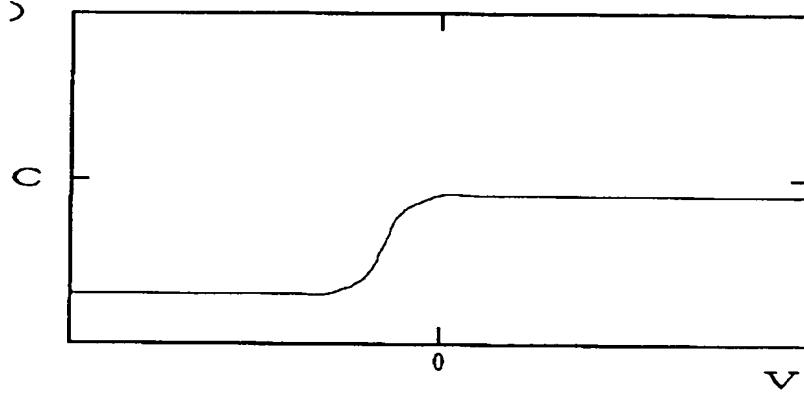


【図12】

(A)



(B)



(C)

